

П.Т.Савин, Н.Ф.Подплетная, С.Е.Дятлов

*Одесский филиал Института биологии южных морей НАН Украины, г.Одесса***ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ г.ОДЕССЫ**

Представлены результаты собственных исследований ионного состава и органических веществ из атмосферных осадков, являющихся одним из неконтролируемых источников загрязнения прибрежной зоны моря в районе г.Одесса. Показано, что загрязнение воздушной среды города влияет на соотношение ионов и компонентный состав углеводов атмосферных осадков, в результате чего в морскую среду поступают видоизмененные ароматические углеводороды, трудно поддающиеся деградации.

Глобальное антропогенное загрязнение атмосферы и его вклад в загрязнение Мирового океана определили важность исследования химического состава атмосферных выпадений на региональном уровне, как один из этапов оценки степени техногенного воздействия на морскую среду.

Фрагментарные данные по химическому составу атмосферных осадков известны с 1910 г. [1]. Практически полный ионный состав дождя и снега на европейской части СССР с 1947 по 1966 гг. представлен в [1 – 3]. Наиболее распространенными и чаще всего анализируемыми компонентами являются ионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- . В качестве основного критерия степени загрязнения дождевой воды используется коэффициент обогащения β , который представляет собой частное от деления отношения содержания данного иона к содержанию иона хлора в осадках на такое же отношение этого же элемента к хлору в морской воде [1, 4]. При этом фактически проводится сравнительный анализ ионного состава атмосферных осадков и морской воды. Согласно литературным данным [2 – 8], на содержание различных ионов в атмосферных осадках оказывает влияние расстояние от моря, климатические условия, литологический состав почвы, а также антропогенное загрязнение атмосферы. В частности, в зависимости от степени загрязнения атмосферы промышленными выбросами в атмосферных осадках увеличивается содержание сульфатов от 2 – 9 до 50 мг/л, что приводит к резкому увеличению значений β от 2,7 до 38 соответственно [3].

Содержание кальция, магния и в меньшей степени калия в атмосфере над сушей зависит, прежде всего, от минерального состава ее поверхности и ветрового выноса [7], однако увеличение их концентрации в атмосферных осадках также свидетельствуют об антропогенном загрязнении атмосферы.

Материал и методы. Изучение химического состава атмосферных осадков, выпадающих в черте г.Одессы, проводили с 16 января по 2 марта и с 9 по 15 июля 2003 г.

Объектом исследования являлся свежеснеженный и лежалый снег, а также дождевая вода. Всего было собрано и проанализировано 14 проб. Пробы отбирали в парковой зоне, на морских склонах и улицах города с интенсивным автомобильным движением.

Химические анализы выполняли по стандартным методикам [2, 6, 10]. Идентификацию органических веществ осуществляли с применением методов ультрафиолетовой (УФС) и инфракрасной (ИКС) спектрофотометрии [3, 10].

Биотестирование дождевых и талых вод проводили с использованием в качестве тест-объекта вествистоусого ракообразного *Ceriodaphnia affinis* Lill. по стандартной методике [11, 12]. В качестве показателя токсичности проб талых и дождевых вод использовали время гибели 50 и 100 % тест-объектов ($LT_{50\%}$, $LT_{100\%}$).

Результаты и обсуждение. В результате проведенных исследований была выполнена сравнительная оценка ионного состава снега и дождевой воды, отобранных на морских склонах и в парковой зоне г.Одессы (табл.1), из которой следует, что атмосферные осадки на территории Одессы независимо от сезона содержат избыточное количество сульфат-ионов, ионов калия и кальция. Максимальное превышение коэффициентов β над средним фоном наблюдается зимой (в 6,6 раза). Летом это соотношение значительно ниже (в 4,4 раза), что связано с обогащением приземной атмосферы города в зимнее время продуктами сгорания ископаемого топлива и подтверждается аналогичной сезонной динамикой ионов Ca^+ , Mg^+ и K^+ .

Более полная характеристика степени загрязнения дождевой воды и снега, отобранных для сравнения на морских склонах и районах интенсивного автомобильного движения в центральной части города, представлена в табл.2. Из приведенных данных видно, что общее содержание растворимых минеральных солей в талой воде, в зависимости от места отбора, изменяется от 7 – 13 мг/л для прибрежной зоны до 13 – 25 мг/л для районов интенсивного автомобильного движения. Минерализация дождевой воды, отобранной в одной и той же точке, снижалась от 27 мг/л в начале дождя до 10 мг/л в конце дождя, содержание нефтепродуктов (НУ) при этом уменьшалось в 6 раз. Это свидетельствует об активном «вымывании» загрязняющих веществ из атмосферы.

Не выявлена зависимость значений pH и $Еh$ проб снега и дождевой воды от времени и места отбора. Однако следует отметить, что максимальной и минимальной минерализации проб снега соответствует максимальное и минимальное значение pH , что говорит о присутствии и заметном влиянии на pH карбонатов щелочных металлов.

Т а б л и ц а 1. Содержание основных ионов в атмосферных осадках.

ионы	снег		дождь		$\beta_{\text{ср.}}$ для фоновых районов [1]
	C , мг/л	β	C , мг/л	β	
Na^+	1,20	1,10	1,50	1,10	1,06
K^+	0,46	13,0	0,30	6,20	4,10
Mg^{++}	0,60	5,20	0,50	2,80	1,78
Ca^{++}	0,80	15,80	0,70	13,30	3,30
SO_4^{2-}	3,40	13,50	3,20	9,00	2,03
HCO_3^-	1,80	–	1,20	–	–
Cl^-	1,80	–	2,50	–	–

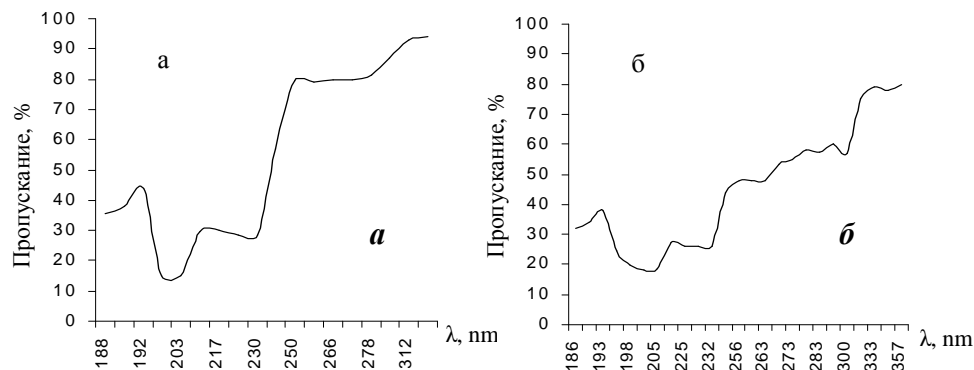
Т а б л и ц а 2. Гидрохимические показатели и загрязняющие вещества в атмосферных осадках, отобранных в различных районах г.Одессы.

объект исследования	отбор проб*	pH	E_h , мВ	минерализация, мг/л	НУ, мг/л	Zn _{взв.} , мкг/л	Pb _{взв.} , мкг/л
снег свежесне- выпавший	1	7,60	144	14,0	0,33	23,8	10,0
	2	7,37	140	13,0	0,15	5,0	2,1
	1	6,59	173	13,0	0,56	6,8	4,0
	2	6,11	130	7,0	0,10	1,8	1,6
	3	6,87	160	9,6	0,14	–	–
	1	–	–	–	0,93	25,5	19,2
снег лежа- лый	2	7,42	152	–	0,37	8,0	9,4
	4	7,25	161	16,0	0,99	56,5	21,9
	5	7,62	117	25,0	2,97	158,0	50,8
	6	6,90	160	12,0	0,31	20,0	10,9
дождь	7	–	–	–	0,69	2,0	62,2
	3	7,58	179	18,0	0,12	–	–
	3	7,07	186	27,0	0,43	–	–
	3	7,03	190	10,0	0,07	–	–

П р и м е ч а н и е : * – точки 1, 4, 5, 7 – улицы города с интенсивным автомобильным движением; 2, 6 – морские склоны (Отрада), 3 – парковая зона.

Наиболее существенным показателем загрязнения приземной атмосферы выхлопными газами автомобилей является содержание в пробах снега и дождя тяжелых металлов (свинца и цинка) и НУ. В пробах снега, отобранных вблизи автомобильных магистралей (табл.2), содержание взвешенной формы свинца в 2,5; цинка в 3 – 8 раз и НУ в 2 – 10 раз превышало эти же показатели в пробах, отобранных на морских склонах. Очевидно, НУ являются наиболее приоритетными загрязняющими веществами атмосферных осадков. При сравнении содержания НУ в атмосферных осадках с уровнем загрязнения городских ливневых вод [13, 14] оказывается, что 4 – 12 % от общего количества нефтепродуктов, поступающих в морскую среду через водосборные коллекторы, составляют НУ, «вымытые» из атмосферы и их компонентный состав отличается от компонентного состава НУ, поступающих в море с индустриальными стоками. Адсорбированные снегом из загрязненной воздушной среды органические вещества должны обладать более высокой токсичностью и повышенной стойкостью к деструкции, связанной с присутствием в выхлопных газах автомобилей ароматических соединений, содержащих атомы кислорода, азота и тяжелых металлов (рис.1).

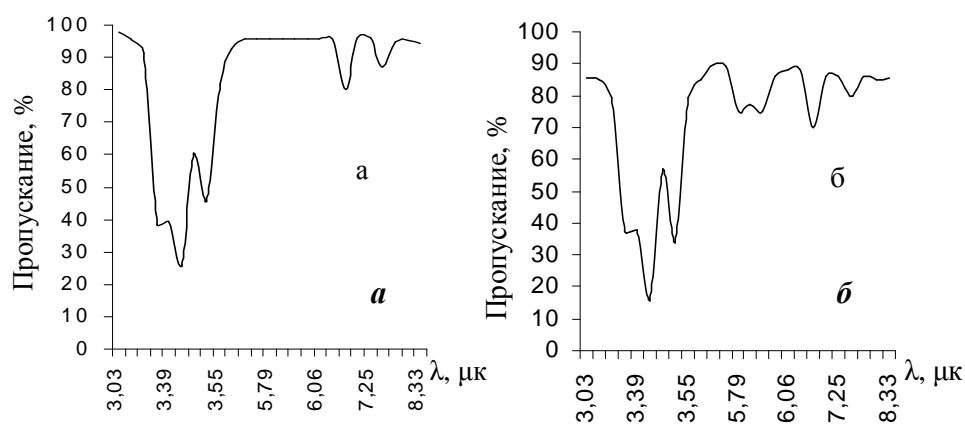
Как видно на рис.1, основные отличия электронных спектров гексановых экстрактов углеводородов из атмосферных осадков от аналогичных спектров дизельного топлива заключаются в заметном росте, расширении и смещении абсорбционного максимума с длиной волны 227 нм (зона поглощения сопряженных связей) в область 229 – 235 нм, а также в присутствии серии достаточно выраженных максимумов в области 255 – 300 нм, харак-



Р и с . 1 . УФ спектры: дизельное топливо в н-гексане (0,024 мг/мл) (а), экстракт углеводородов талой воды в н-гексане (точка 1) (б).

терных для спектров замещенных ароматических систем. Анализ УФ-спектра с использованием спектральных характеристик индивидуальных веществ и их функциональных групп, степени влияния бато-, гипсо-, гипер-, гипохромных эффектов, коэффициентов молекулярной экстинкции [3] позволил достаточно обоснованно определить в атмосферных осадках кислород- и азот-содержащие органические соединения, содержащие амино-, спиртовую, альдегидную или кетогруппу, нитрогруппу. В пробах дождя и талой воды были идентифицированы анилин ($\lambda = 230$ нм, $\varepsilon = 8600$), толуидин ($\lambda = 232$ нм, $\varepsilon = 8600$), п-аминофенол ($\lambda = 233$ нм, $\varepsilon = 8000$), салициловый альдегид ($\lambda = 256$ нм, $\varepsilon = 12600$), п-оксибензальдегид ($\lambda = 283$ нм, $\varepsilon = 16000$), динитробензол ($\lambda = 266$ нм, $\varepsilon = 14500$). Достаточно ярко выраженный абсорбционный максимум на длине 300 нм соответствует поглощению УФ-излучения дифинильной цепью и, по-видимому, не связан с продуктами окисления НУ.

ИК-спектр, представленный на рис.2, однозначно показал присутствие в исследуемых атмосферных осадках достаточно высокого количества продуктов окисления углеводородного топлива в виде альдегидов и кетонов с максимумом поглощения на волновых числах 1700 и 1730.



Р и с . 2 . ИК спектры: дизельное топливо в CCl_4 (0,024 мг/мл) (а); экстракт углеводородов талой воды в CCl_4 (точка 1) (б).

Талые воды, полученные из свежеснегов, не оказывали острого токсического влияния на стандартный тест-объект *Ceriodaphnia affinis* Lill. (Cladocera, Crustacea). Снег, пролежавший на наиболее оживленных городских магистралях (1 ст. Черноморской дороги, автотрасса у Морвокзала) более 7 сут., обладал остротоксическими свойствами, вызывая гибель тест-объектов после 6 – 24 ч экспозиции. В то же время снег, пролежавший более 7 сут. на приморских склонах, не вызывал токсического эффекта у тест-объектов.

Пробы талых вод, сбрасываемых в море через ливневые коллекторы в период интенсивного таяния снега, также обладали остротоксическими свойствами ($LT_{100\%} = 24$ ч). Отстаивание и устранение взвешенной фазы из пробы устраняло ее острую токсичность ($LT_{50\%} = 24 - 48$ ч).

Все пробы дождевых и талых вод обладали хронической токсичностью и достоверно снижали плодовитость *C. affinis*.

Выводы.

1. Обобщенная оценка степени загрязнения атмосферных осадков, выполненная на основе расчета коэффициентов обогащения β показала, что наиболее заметный вклад в загрязнение их вносят сульфаты в виде ионов или их соединения, характеризующие загрязнение атмосферы промышленными выбросами.

2. Экологически опасными соединениями атмосферных осадков являются взвешенные частицы свинца и цинка, поступающие в атмосферу с выхлопными газами автомобилей, и продукты неполного сгорания органического топлива, токсическое действие которых (как и активность УФ-поглощения) значительно усилено соединением их молекул с атомами кислорода и азота в виде карбонильных, окси-, нитро- и аминогрупп.

3. Локальное антропогенное загрязнение воздушной среды города значительно влияет на химический состав атмосферных осадков, поступающих в морскую среду с ливневыми, дренажными водами или по рельефу. В результате этого в морской среде происходит накопление ароматических углеводородов, неподдающихся биологической деструкции.

4. Полученные результаты исследований могут быть использованы для инвентаризации источников загрязнения прибрежной зоны моря в районе г.Одессы, необходимой для контроля экологической ситуации и расчета баланса веществ и энергии в бассейне с учетом антропогенного воздействия как основы регламентации антропогенных нагрузок.

Авторы приносят глубокую благодарность ведущему инженеру отдела проблем качества водной среды ОФ ИнБЮМ Л.Ю.Секундяк за предоставление данных о содержании тяжелых металлов в талой воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии.– Л.: Гидрометеиздат, 1970.– 443 с.
2. *Кульский Л.А., Горонковский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А.* Справочник по свойствам, методам анализу и очистке воды.– Киев: Наукова думка, 1980.– С.219-223.
3. *Селезнева Е.С.* Атмосферные аэрозоли.– Л.: Гидрометеиздат, 1966.– 174 с.
4. *Хорн Р.* Морская химия.– М.: Мир.– 1972.– С.261-273.

5. *Лавриненко Р.Ф.* Баланс сульфатов в атмосферных осадках // Труды ГГО.– 1979.– вып.418.– С.34-42.
6. *Лавриненко Р.Ф.* К вопросу о формировании химического состава атмосферных осадков // Естественные и антропогенные аэрозоли: Мат. III Международной конференции.– НИИФ СПбГУ, 2003.– С.38-52.
7. *Петренчук О.П., Лавриненко Р.Ф.* Химический состав аэрозолей на морском побережье Крыма // Труды ГГО.– 1974.– вып.314.– С.168-180.
8. *Мединец В.И., Волков В.Ю., Коренной Ю.В.* Загрязнение атмосферы над Черным морем соединениями серы и азота // Исследования экосистемы Черного моря.– Одесса: Ирэн-полиграф, 1994.– вып.1.– С.82-85.
9. *Руководство по методам химического анализа морских вод* / Под ред. С.Г.Орадовского.– Л.: Гидрометеиздат, 1977.– С.118-127.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика.– М.: Мир, 1976.– С.207-241.
11. *КНД 211.1.4.055-97* Методика. Визначення гострої токсичності води на ракоподібних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg.– Киев, 1997.– 13 с.
12. *Методическое руководство по биотестированию воды* РД 118-02-90.– М.: Госкомприрода СССР, 1991.– 49 с.
13. *Тучковенко Ю.С., Сапко О.Ю.* Оценка вклада антропогенных источников в загрязнение морской среды // Метеорологія, кліматологія та гідрологія.– 2003.– 47.– С.130-139.
14. *Экологическое обоснование удаленных выпусков в море ливневых вод* г. Одессы: Отчет о НИР ОФ ИнБЮМ АН Украины: шифр темы 10/89.– Одесса, 1990.– 172 с.

Материал поступил в редакцию 28.03.2005 г.